

[First Hit](#) [Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L5: Entry 5 of 39

File: JPAB

Sep 26, 2000

PUB-NO: JP02000265233A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000265233 A
TITLE: HYDROGEN STORAGE ALLOY

PUBN-DATE: September 26, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HOSOE, MITSUYA

KITAGAWA, JUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HONDA MOTOR CO LTD

APPL-NO: JP11069864

APPL-DATE: March 16, 1999

INT-CL (IPC): C22 C 23/00; C22 C 1/00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a hydrogen storage alloy having high hydrogenation velocity and high dehydrogenation velocity even if activation treatment is omitted.

SOLUTION: The hydrogen storage alloy is manufactured by mechanical alloying and is constituted of a matrix which is composed of an aggregate of plural Mg crystalline grains and in which the average grain diameter D of the Mg crystalline grains is regulated to ≤ 500 nm, plural fine particles of intermetallic compound which are dispersed in the matrix and whose particle diameter d satisfies $50 \text{ nm} \leq d1 \leq 500 \text{ nm}$, and plural fine particles which are dispersed in the plural Mg crystalline grains and whose particle diameter d2 satisfies $5 \text{ nm} \leq d2 \leq 20 \text{ nm}$.

COPYRIGHT: (C)2000, JPO

[Previous Doc](#) [Next Doc](#) [Go to Doc#](#)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-265233

(P2000-265233A)

(43)公開日 平成12年9月26日(2000.9.26)

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 2 2 C 23/00

C 2 2 C 23/00

// C 2 2 C 1/00

1/00

N

審査請求 未請求 請求項の数3 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平11-69864

(22)出願日

平成11年3月16日(1999.3.16)

(71)出願人

000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72)発明者

細江 光矢

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(72)発明者

北川 淳一

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

(74)代理人

100071870

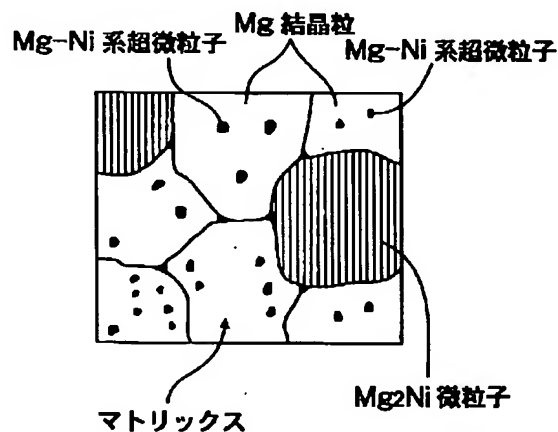
弁理士 落合 健 (外1名)

(54)【発明の名称】 水素吸蔵合金

(57)【要約】

【課題】 活性化処理を行わなくても、速い水素化速度および脱水素化速度を有する水素吸蔵合金を提供する。

【解決手段】 水素吸蔵合金はメカニカルアロイングにより製造されたもので、複数のMg結晶粒の集合体よりなり、且つそれらMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500 \text{ nm}$ であるマトリックスと、そのマトリックスに分散し、且つ粒径 d_1 が $50 \text{ nm} \leq d_1 \leq 500 \text{ nm}$ である複数の金属間化合物微粒子と、複数のMg結晶粒内に分散し、且つ粒径 d_2 が $5 \text{ nm} \leq d_2 \leq 20 \text{ nm}$ である複数の超微粒子とより構成される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 複数のMg結晶粒の集合体よりなり、且つそれらMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500\text{nm}$ であるマトリックスと、そのマトリックスに分散し、且つ粒径 d_1 が $50\text{nm} \leq d_1 \leq 500\text{nm}$ である複数の金属間化合物微粒子と、複数の前記Mg結晶粒内に分散し、且つ粒径 d_2 が $5\text{nm} \leq d_2 \leq 20\text{nm}$ である複数の超微粒子とより構成されていることを特徴とする水素吸蔵合金。

【請求項2】 前記金属間化合物微粒子はMg: Ni微粒子である、請求項1記載の水素吸蔵合金。

【請求項3】 前記超微粒子はMg-Ni系超微粒子である、請求項1または2記載の水素吸蔵合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は水素吸蔵合金、特にMg系水素吸蔵合金に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種の水素吸蔵合金としてはMg-Ni系合金よりなるものが知られている（例えば、特公平7-84636号公報参照）。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら従来合金は、その溶製後活性化処理を必要とするため、それに伴って工数およびコストの増加を来し、また活性化処理を行ったにも拘らず、水素化速度および脱水素化速度が未だ遅い、という問題があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、活性化処理を行わなくても、速い水素化速度および脱水素化速度を有する前記水素吸蔵合金を提供することを目的とする。

【0005】前記目的を達成するため本発明によれば、複数のMg結晶粒の集合体よりなり、且つそれらMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500\text{nm}$ であるマトリックスと、そのマトリックスに分散し、且つ粒径 d_1 が $50\text{nm} \leq d_1 \leq 500\text{nm}$ である複数の金属間化合物微粒子と、複数の前記Mg結晶粒内に分散し、且つ粒径 d_2 が $5\text{nm} \leq d_2 \leq 20\text{nm}$ である複数の超微粒子とより構成されている水素吸蔵合金が提供される。

【0006】水素吸蔵合金における水素吸蔵過程は、以下に述べるような第1および第2段階に大別することができる。

第1段階：水素吸蔵合金表面への水素分子の吸着およびその水素分子の水素原子への解離、

第2段階：水素原子の水素吸蔵合金内部への拡散。

【0007】水素吸蔵合金における3つの構成要件のうち、金属間化合物微粒子はマトリックスを活性化して、第1段階の促進に寄与する。またマトリックスおよびその結晶粒に含まれた超微粒子は、第1段階の後段、つまり水素分子の水素原子への解離および第2段階の促進に寄与する。

【0008】ただし、金属間化合物微粒子の粒径 d_1 が前記範囲を逸脱すると、マトリックスの活性化および第1段階促進の効果が得られない。またマトリックスの平均粒径Dおよび超微粒子の粒径 d_2 が前記範囲を逸脱すると、水素分子の水素原子への解離および第2段階促進の効果が得られない。

【0009】一方、水素吸蔵合金における水素放出過程は、以下に述べるような第1および第2段階に大別することができる。

10 第1段階：拡散による水素原子の水素吸蔵合金表面への集合、

第2段階：水素原子の結合による水素分子の生成および水素吸蔵合金表面からの水素分子の離脱。

【0010】水素吸蔵合金における3つの構成要件のうちマトリックスおよびその結晶粒に含まれた超微粒子は、第1段階の促進、および第2段階の前段、つまり水素原子の結合による水素分子の生成に寄与する。また金属間化合物微粒子はマトリックスを活性化して、第2段階の促進に寄与する。

20 【0011】ただし、マトリックスの平均結晶粒径Dおよび超微粒子の粒径 d_2 が前記範囲を逸脱すると、第1段階促進および水素原子の結合による水素分子の生成の効果が得られない。また金属間化合物微粒子の粒径 d_1 が前記範囲を逸脱すると、マトリックスの活性化および第2段階促進の効果が得られない。

【0012】

【発明の実施の形態】水素吸蔵合金は、図1に示すように、複数のMg結晶粒の集合体よりなり、且つそれらMg結晶粒の平均粒径Dが $D \leq 500\text{nm}$ であるマトリックスと、そのマトリックスに略均一に分散し、且つ粒径 d_1 が $50\text{nm} \leq d_1 \leq 500\text{nm}$ である複数の金属間化合物微粒子と、複数のMg結晶粒内に分散し、且つ粒径 d_2 が $5\text{nm} \leq d_2 \leq 20\text{nm}$ である複数の超微粒子とより構成されている。なお、粒径とは、顕微鏡組織図（または金属組織を示す顕微鏡写真）においてMg結晶粒等の最長部分の長さを言う。

【0013】例えば、水素吸蔵合金はMg-Ni系合金より構成され、この合金において、前記金属間化合物微粒子はMg: Ni微粒子であり、また超微粒子はMg-Ni系超微粒子である。この場合、Mg含有量は $66.7\text{原子}\% \leq \text{Mg} \leq 99\text{原子}\%$ に、またNi含有量は $1\text{原子}\% \leq \text{Ni} \leq 33.3\text{原子}\%$ にそれぞれ設定される。Ni含有量が $\text{Ni} < 1\text{原子}\%$ ではMg: Ni微粒子およびMg-Ni系超微粒子を形成することができず、一方、 $\text{Ni} > 33.3\text{原子}\%$ ではマトリックス全体がMg: Niより構成されるため、前記のような顕微鏡組織を得ることができない。4wt%以上の高水素吸蔵量を実現するためには、Niの上限値は27原子%に設定される。

【0014】以下、具体例について説明する。

50 (A) メカニカルアロイングによる水素吸蔵合金の製

造

純度がそれぞれ99.9%であり、且つ粒径がそれぞれ100メッシュよりも小であるMg粉末およびNi粉末を、水素吸蔵合金の組成が $Mg_{95}Ni_5$ （数値の単位は原子%）となるように秤量して、合計3gの混合粉末を得た。この混合粉末を遊星型ボールミル（Furitsch製、P-5）の容量80mlのポット（JISSUS316製）に直径10mmのボール（JIS SUS316製）18個と共に入れ、ポット内が 10^{-3} Torrとなるまで真空引きを行った。真空引き後、ポット内に2MPaの水素加圧を施し、ポット回転数 780rpm、ディスク回転数 360rpm、処理時間 10時間の条件でボールミリングを行った。ボールミリング後、グローブボックス中で水素吸蔵合金粉末を採集した。これを実施例とする。

(B) 溶製法による水素吸蔵合金の製造

純度がそれぞれ99.9%であるMg粉末およびNi粉末を、水素吸蔵合金の組成が $Mg_{95}Ni_5$ （数値の単位は原子%）となるように秤量し、次いでその秤量物を高周波溶解し、その後鑄造を行ってインゴットを得た。このインゴットをグローブボックス中で粉砕・分級して、粒径が $10\mu m$ よりも小である水素吸蔵合金粉末を得た。さらに、この粉末に活性化処理を施した。活性化処理に当っては、粉末を容器内に入れ、 $350^{\circ}C$ にて、容器内を 10^{-4} Torrに真空引きし、次いで容器内に4MPaの水素加圧を施し、これを1サイクルとして5サイクル繰返しを行った。このようにして得られた水素吸蔵合金粉末を比較例とする。

(C) 金属組織の観察

実施例について、透過電子顕微鏡および付属のEDX（エネルギー分散型X線分析）を用いて金属組織の観察を行った。図2は実施例の顕微鏡組織を示し、この図面において、Mg結晶粒の集合体よりなるマトリックスと、そのマトリックスに分散する Mg_2Ni 微粒子と、Mg結晶粒内に分散するMg-Ni系超微粒子とが観察される。また図3は、図2を部分的に拡大した場合に相当する顕微鏡組織を示し、この図面において、Mg結晶粒と、それに分散するMg-Ni系超微粒子とが観察される。

【0015】比較例の金属組織は、それが溶製法によるものであることに起因して、実施例に比べ粗大化しており、Mg結晶粒の平均粒径および Mg_2Ni 粒子の粒径はそれぞれ約 $1\mu m$ であって、Mg結晶粒内にはMg-Ni系超微粒子の存在は認められなかった。

(D) 水素の吸蔵・放出特性およびPCT線

実施例および比較例について、容積法による圧力-組成等温線（PCT線）測定法（JISH7201）に規定された真空原点法に則って、 $300^{\circ}C$ および $350^{\circ}C$ にてそれぞれ水素化速度試験を行い、また $300^{\circ}C$ にて脱水素化速度試験を行った。

【0016】図4、5はそれぞれ測定温度 $300^{\circ}C$ および $350^{\circ}C$ における水素化速度試験結果を示す。この試験においては、真空状態から3.2MPaの高圧水素加圧を行った。実施例と比較例は同一組成（ $Mg_{95}Ni_5$ ）であるにも拘らず、水素化速度に関し両者間には大きな差が生じており、実施例は、水素導入後60sec間で5wt%以上の水素を吸蔵する、という優れた水素化特性を持つ。また実施例は、最終的には6wt%以上の高水素吸蔵量を有する。

【0017】図6は測定温度 $300^{\circ}C$ における脱水素化速度試験結果を示す。この場合、実施例および比較例の $300^{\circ}C$ におけるプラトー圧と、装置の仕様上の制約から初期設定水素圧力は0.03MPaであった。図6から明らかなように、実施例においては、水素放出曲線の放出開始後の下り勾配が比較例に比べて、極端に急であり、したがって実施例は優れた脱水素化速度を有することが判る。なお、実施例における水素放出量が約5.1wt%で一定となっているのは、水素の放出に伴い試料容器内の水素圧力が増加し、5.1wt%放出したところで平衡解離圧に達したためである。

【0018】図7は、実施例および比較例に関する前記測定結果としての水素放出曲線を示す。測定条件は、測定温度： $300^{\circ}C$ ；圧力安定時間：20sec；収束時間：5min；収束判断時間：1min；収束差圧：0.001MPa；プラトー判断： $0.3\log(P)/(wt\%)$ である。この測定では収束時間を5minに設定したため、比較例は反応速度が遅いことからプラトー圧が著しく低くなっている。この水素放出曲線の測定に要した時間は、実施例の場合は2時間50分であり、一方、比較例の場合は20時間であった。よって、工業的に応用可能な測定条件では、実施例および比較例に大きなプラトー圧の優位差が現われ、水素吸蔵量にも違いが生じることが判る。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば前記のように構成することによって、活性化処理を行わなくても速い水素化速度と高い水素吸蔵量とを有し、その上、脱水素化速度も速い等、優れた実用性を有し、工業的応用範囲の広い水素吸蔵合金を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】水素吸蔵合金の顕微鏡組織の概略図である。

【図2】実施例の顕微鏡組織図である。

【図3】図2を部分的に拡大した場合に相当する顕微鏡組織図である。

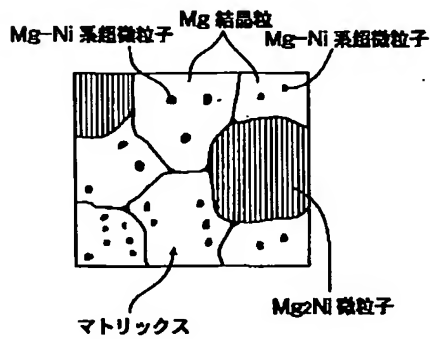
【図4】測定温度を $300^{\circ}C$ に設定した水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフである。

【図5】測定温度を $350^{\circ}C$ に設定した水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフである。

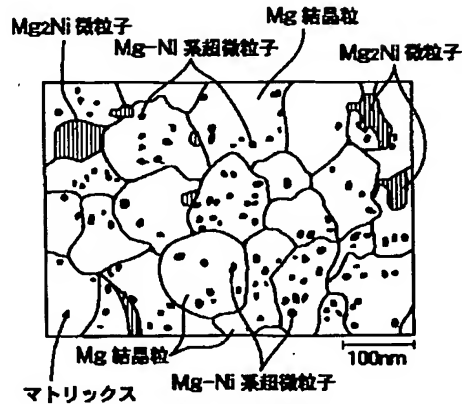
【図6】測定温度を300℃に設定した脱水素化速度試験における経過時間と水素化量との関係を示すグラフである。

【図7】測定温度300℃における水素放出曲線を示す。

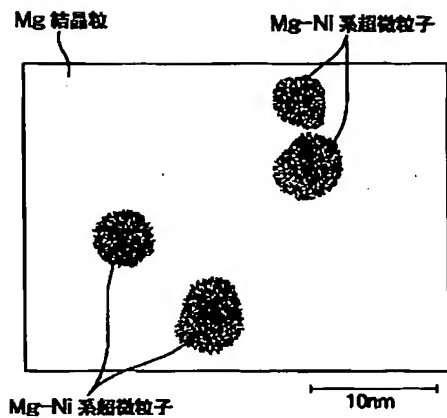
【図1】



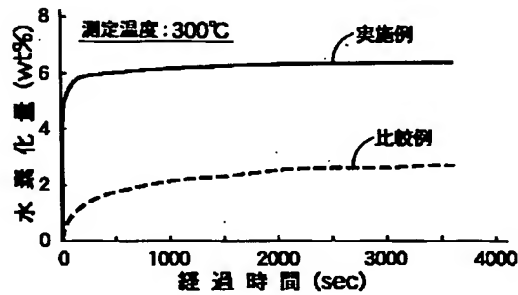
【図2】



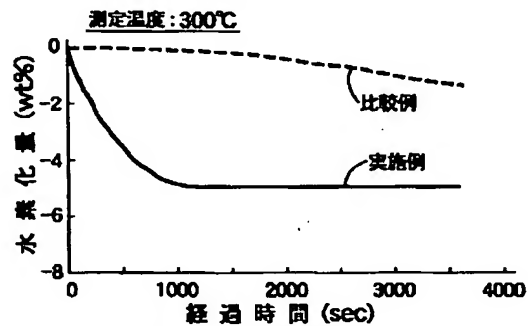
【図3】



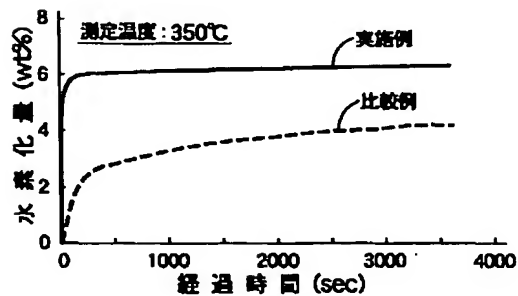
【図4】



【図6】



【図5】



【図7】

